

# 反相悬浮聚合法合成超强吸水剂

田大昕 过俊石 谢洪泉\*

(华中理工大学化学系 武汉 430074)

**摘要** 以两性高分子作悬浮稳定剂,用反相悬浮聚合法合成了聚(丙烯酸盐-丙烯酰胺)类超强吸水剂.研究了交联剂、稳定剂、引发剂等用量、中和程度、单体组成及链转移剂等聚合条件对吸水剂吸水性能的影响.得到了吸蒸馏水 1050 mL/g 及吸 0.9% NaCl 溶液 86 mL/g 的超强吸水剂.此外,还比较了含不同反离子的聚丙烯酸类吸水剂的吸水性能.

**关键词** 反相悬浮聚合, 吸水剂, 丙烯酸, 丙烯酰胺

超强吸水剂是一种特殊的功能高分子,已广泛应用于婴儿尿片,医用吸水垫以及农林业保墒材料等.最早采用淀粉接枝丙烯腈再经皂化的方法制得,现已发展到用聚丙烯酸盐<sup>[1]</sup>.后者可用溶液聚合,反相乳液聚合及反相悬浮聚合法得到.反相悬浮聚合法的优点是聚合热容易除去,产物呈小颗粒状,较易后处理,吸水率高,已成为制造聚丙烯酸盐类吸水剂的主导方法.聚合时,一般采用 HLB 值小的表面活性剂司班(Span)等作为聚合稳定剂<sup>[2~4]</sup>.也有用十八烷基磷酸单酯为稳定剂<sup>[5,6]</sup>.本文采用两性高分子作为稳定剂,研究了丙烯酸盐的反相悬浮聚合及其与丙烯酰胺共聚的各种条件对吸水性能的影响,结果表明,效果较司班等要好,聚合体系稳定,产物颗粒合适,易于操作,且吸水及吸盐性能优异.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

丙烯酸(AA)聚合级,北京东方化工厂产;交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)、过硫酸钾、甲醇、环己烷、甲酸均为化学纯;高分子稳定剂(PSR)为两性聚合物(丙烯酸及其十八酯共聚物),由本实验室自制.

### 1.2 超强吸水剂的合成及性能测试

将用一定量碱中和的丙烯酸与交联单体、引发剂  $K_2S_2O_8$  溶于蒸馏水中加入到由 PSR、环己烷所组成的油相中,搅拌约 30 min 后,在氮气保护下加热到 70 °C.维持一定的搅拌速度,聚合 4 h,降至室温,快速过滤分离,用甲醇洗涤数次.干燥后得到小颗粒状聚合物.称重,计算转化率.

与丙烯酰胺(AM)共聚时,则将 AM 溶于水相,其它同均聚.

吸液率测定系称取 0.5 g 吸水剂置于 1000 mL 蒸馏水的烧杯中,室温下静置 1 h 后,用 100 目尼龙布袋过滤,量出滤液体积.

$$\text{吸液率 (mL/g)} = \frac{\text{加入液体积 (mL)} - \text{滤液体积 (mL)}}{\text{吸水剂质量 (g)}}$$

吸盐水率则用 0.9% 氯化钠溶液代替蒸馏水,操作及计算同上.

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联剂和稳定剂用量的影响

由图 1 可知, 随交联单体 MBAM 用量的增加, 转化率几乎不变, 而产物聚丙烯酸钠盐的

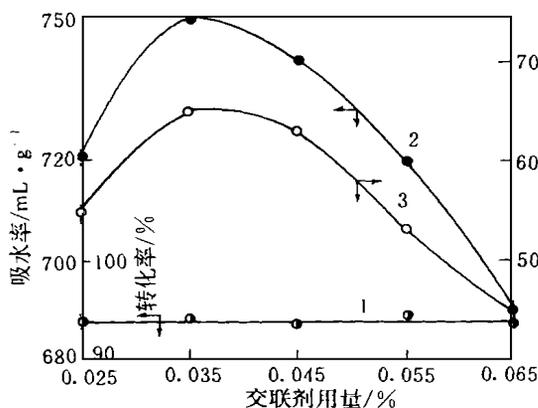


图 1 交联剂用量对转化率和吸液率的影响

1. 转化率; 2. 吸水率; 3. 吸盐率

的吸水率或吸盐率都会出现最大值. 这是因为, 交联剂用量小, 聚合物中可溶的线型大分子多, 吸水率低. 若用量过大, 则交联密度太大, 聚合物的网络空间变小, 溶胀性不好, 因而所能容纳的液体量减少, 这从 Flory<sup>[7]</sup>关于离子型网络的膨胀理论也可预测到, 其公式如下:

$$q_m^{5/3} = \frac{\left(\frac{i}{2V_u S^* 1/2}\right)^2 + \frac{1/2 - X_1}{V_1}}{\frac{V_c}{V_0}} \quad (1)$$

其中  $q_m$  代表膨胀比,  $i/V_u$  代表网络上固定电荷的浓度,  $S^*$  代表外界离子浓度,  $X_1$  代表相互作用参数,  $V_1$  代表水的体积分数,  $V_c/V_0$

即交联密度. 由公式可知膨胀比与离子渗透压及亲水性有关, 与交联密度成反比. 因此交联剂用量愈大则吸水膨胀比愈小, 也即吸水率愈低.

当水中存在外加的电解质离子时, 由于降低了水与网络内离子的浓度差, 减小了渗透压, 使吸水剂的吸液能力下降, 从式(1)也可看出,  $S^*$  增加则分子中第一项减小, 导致  $q_m$  降低.

为了保证反相悬浮聚合的顺利实施, 防止聚合物粒子间发生粘结, 必须向体系加入一种能起空间稳定作用(steric stabilization)的悬浮稳定剂. 本文采用两性高分子作稳定剂. 从图 2 可见, 稳定剂用量除低于 2%(对单体总质量, 下同)外对转化率很少影响. 当 PSR 用量为 4% 时, 吸水剂的吸液率达到最大值. 低于 4% 时, 反应体系不稳定, 易凝聚, 因而性能不好. PSR 过量时, 则所合成的聚合物粒子较小, 吸液性能也不好. 这类吸水剂的吸水机理是由于聚合物网络内外离子浓度差引起的渗透作用以及  $\text{COO}^-$  基团的排斥作用使网络膨胀等导致的. 当聚合物粒子表面覆盖过多疏水基团时, 必然会对这种渗透作用起阻止作用.

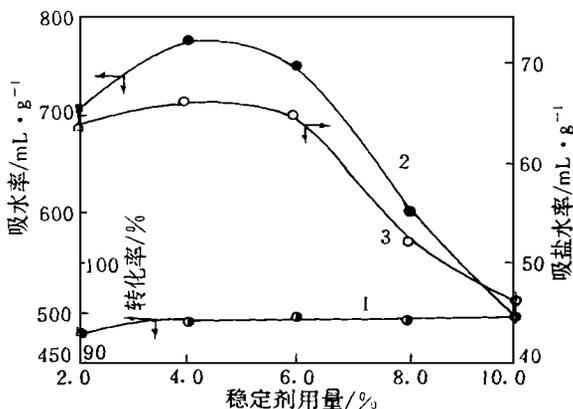


图 2 稳定剂用量对转化率和吸液率的影响

1. 转化率; 2. 吸水率; 3. 吸盐率

### 2.2 中和度和引发剂用量的影响

中和度对 AA 的聚合及产物的吸水性影响较大. 如果中和度过低, 则聚合速度过快, 易产生副交联反应生成凝胶, 且由于聚合物网络中  $-\text{COOH}$  基离解程度小, 分子链及网络均呈收缩状态, 因而吸水率小. 随中和度增加, 链上  $-\text{COOH}$  基离解为  $-\text{COO}^-$  基, 由于  $-\text{COO}^-$  基的

排斥作用,分子链伸直,网络膨胀,因而吸水率增加,从 Flory 理论(见式(1))也可预测到,即随  $i/V_u$  增加,  $q_m$  也增加. 但中和度过高时,由于聚合速度下降,转化率下降,可溶的线型聚合物增多,网络减少,使吸水率有所下降. 一般以中和度 75% 为好.

转化率随过硫酸钾增加而增加,直到过硫酸钾的用量达到 0.25%,产物的吸液率达到最大值. 这是因为引发剂用量少,则活性中心少,聚合速度慢,导致了转化率及交联度均低,吸液率小;如果引发剂用量太多,则聚合速度过快,副交联反应增加,导致交联度过大,吸液率变小.

### 2.3 油/水质量比和共聚单体(AM)的影响

分散介质的组成主要影响聚合热的控制及聚合物粒子的大小. 油/水质量比增大,转化率略有下降,产物颗粒变小. 如果颗粒过小,易生成胶球,妨碍了水分渗透,因而吸水率下降(表1);油/水质量比过小,聚合热难以扩散,反应不易控制,副交联反应增加,导致吸水率下降. 一般以油/水质量比为 3/1 最佳.

表1 油/水质量比的影响

油/水质量比	转化率/%	吸水率/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	吸盐率/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
2/1	95.0	600	50
3/1	94.0	770	66
4/1	93.0	750	65

由图3可见,随着共聚单体 AM 的引入,聚合物吸蒸馏水及盐水的性能都逐渐增加. 当 AM 为单体总量的 30% 时,达到最大值. 虽然  $-\text{CONH}_2$  基团的亲水性不如  $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ ,但由于多重基团的协同作用,导致了吸水性能提高. 另外,由于  $-\text{CONH}_2$  为非离子基团,在水中不离解,受离子的影响小,因此 AM 的引入对聚合物的吸盐水性有所改善. 但如果超过 30%,则  $-\text{CONH}_2$  亲水性不如  $-\text{COO}^- \text{Na}^+$  的特性就会表现出来,从而导致吸液率下降.

### 2.4 不同反离子及链转移剂的影响

表2比较了分别用 NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中和的3种丙烯酸盐的均聚物以及它们与 AM 的共聚物的性能.

表2 不同反离子的影响

吸水剂	转化率/%	吸水率/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	吸盐率/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{PAA}^- \text{Na}^+$	94.0	770	66
$\text{PAA}^- \text{K}^+$	92.8	700	64
$\text{PAA}^- \text{NH}_4^+$	91.5	650	60
$\text{P}(\text{AA}^- \text{Na}^+ - \text{AM})$	93.0	880	76
$\text{P}(\text{AA}^- \text{K}^+ - \text{AM})$	91.5	770	70
$\text{P}(\text{AA}^- \text{NH}_4^+ - \text{AM})$	90.5	710	68

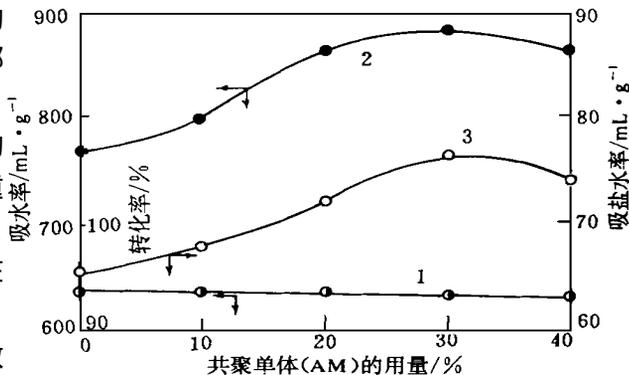


图3 共聚单体(AM)对转化率和吸液率的影响

1. 转化率; 2. 吸水率; 3. 吸盐率

结果表明,无论均聚还是共聚,转化率及产物的吸水性能均呈如下顺序:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ >$

$\text{NH}_4^+$ . 这与 3 种离子的电荷密度顺序一致. 反离子的电荷密度愈大, 则水分的渗透作用就会越强. 因而含钠离子的聚合物网络中包容的水分最多.

为了进一步提高吸液率, 选择甲酸作为链转移剂<sup>[1]</sup>进行聚合. 结果发现两种吸液率均在甲酸用量占 0.8% 时呈现最大值, 分别达到 1050 mL/g 及 86 mL/g, 而转化率在甲酸超过 0.8% 时开始下降. 前者是由于聚合物的分子量及交联度被调节至适当的结果; 后者可能由于产物分子量过低, 水溶部分增多, 交联部分减少所致.

### 参 考 文 献

- 1 Buchholz F L. *Polym Mat Sci Eng*, 1993; **69**: 489
- 2 Askari F, Natisi S, Omidian H *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1993; **50**: 1851
- 3 张宇东, 刘延栋. 石油化工, 1993; **22**: 672
- 4 范荣, 朱秀林, 路建美等. 高分子材料科学与工程, 1995; **11**(6): 25
- 5 罗晓峰, 李绵贵, 何培新. 石油化工, 1993; **22**: 745
- 6 罗晓峰, 李绵贵, 何培新. 高分子材料科学与工程, 1993; **9**(4): 23
- 7 Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell Univ Press, Ithace, 1953: 589

## Synthesis and Properties of Copolymers of Acrylic Salt and Acrylamide as Superabsorbents by Inverse Suspension Polymerization

Tian Dating, Guo Junshi, Xie Hongquan\*

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

**Abstract** Poly(acrylic salt-acrylamide) as superabsorbents were synthesized by means of inverse suspension polymerization, in which the suspension stabilizer was an amphiphilic copolymer of acrylic acid with its octadecyl ester. Polymerization conditions such as amount of crosslinking monomer, stabilizer, initiator, comonomer, neutralization degree of acrylic acid and chain transfer agent on the water-absorbency of the absorbent were studied. The optimum absorbency of the superabsorbent obtained is 1050 mL/g and 86 mL/g in distilled water and 0.9% NaCl solution, respectively. The effect of different counter ions of PAA on the absorbency was also studied.

**Keywords** inverse suspension polymerization, superabsorbent, acrylic acid, acrylamide